

[J. Chem. Soc. Perkin I, 1981, 2943]

**Pyrimidine Derivatives and Related Compounds. Part 37. Novel Nucleophilic Substitutions of 5-Bromo-6-methyluracils or 5-Bromo-6-bromomethyluracils with Aromatic Amines**

KOSAKU HIROTA, YOSHIHIRO YAMADA, YUKIO KITADE, SHIGEO SENDA

ピリミジン誘導体とその関連化合物について (第37報)。5-Bromo-6-methyluracil 類または 5-Bromo-6-bromomethyluracil 類と芳香族アミン類による新規求核置換反応

広田耕作, 山田喜広, 北出幸夫, 千田重男

5-bromo-6-methyluracil 誘導体および 5-bromo-6-bromomethyluracil 誘導体と芳香族アミン類との反応を検討した結果, 異常求核置換反応を見い出した。

5-bromo-1,3,6-trimethyluracil (1) と aniline を DMF 中加熱還流すれば正常置換生成物である 5-anilinouracil 誘導体は得られず, 6-anilinomethyl-1,3-dimethyluracil が生成し, これは別途に合成した標品と一致同定した。同様に, 種々の 5-bromo-6-methyluracil 類と芳香族アミン類 (N-methylaniline, p-toluidine, p-anisidine,  $\beta$ -naphthylamine) との反応でも対応する異常置換生成物が得られた。

一方, (1) より容易に合成される 5-bromo-6-bromomethyl-1,3-dimethyluracil (2) は, 芳香族アミンとともに triethylamine の存在下に加熱還流すれば対応する 6-arylidene-methyl-1,3-dimethyluracil 類を与えた。上記 2 つの置換反応は中間に 6 位メチル基が互変異性して生成する 6-メチレン体にアミン類が  $\text{Sn}2'$  反応して進行したものと考える。

[J. Heterocyclic Chem., 18, 1095 (1981)]

**Pyrimidine Derivatives and Related Compounds. 38. Synthesis of 1,3-Oxazine-2,4-diones and Their Reaction with Nucleophiles. Ring Transformation of 1,3-Oxazines to Pyrimidines**

MOTOI YOGO,\* KOSAKU HIROTA, SHIGEO SENDA

ピリミジン誘導体とその関連化合物について。(第38報)。1,3-オキサジン-2,4-ジオン誘導体の合成とそれらの求核試薬との反応。1,3-オキサジン類からピリミジン類への環変換反応

余合 基\*, 広田耕作, 千田重男

新規の 1,3-oxazine-2,4-dione 類の合成とその求核試薬に対する反応性を検討した。その結果 1,3-oxazine 環から pyrimidine 環への環変換反応を見い出した。

6-chloro-1,3-oxazine-2,4-dione 類は亜鉛-酢酸で還元され, これまで合成困難であった 6-無置換 1,3-oxazine-2,4-dione 類が好収率で得られた。6-chloro-3-methyl-1,3-oxazine-2,4-dione に sodium azido, sodium cyanide, 三級アミン類および aniline を反応させた場合対応する 6-置換 oxazine 類が得られたが, methylamine や ethylamine などの一級脂肪族アミンを反応すれば, barbituric acid 誘導体が生成した。これは求核試薬であるアミンが 1,3-oxazine 環の 2 位カルボニル基にまず攻撃し, 1,2-結合の開裂により開環, 6 位と再閉環したもので本反応は 1,3-oxazine-2,4-dione 類から barbituric acid 類への最初の環変換例と考える。

\* 名城大学・薬学部